

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083817

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-149389

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 06.06.1997

(72)Inventor : YAMADA SHINICHIRO
IMOTO HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 08191265 Priority date : 19.07.1996 Priority country : JP

(54) ANODE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY
USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode material with which high energy density per unit volume and high charging and discharging capacity are obtained by using a material which consists of silicon as a main component and which can be doped and undoped with a light metal ion for the anode material and to provide a non-aqueous electrolytic secondary battery using the anode material.

SOLUTION: An anode material consists of silicon as a main component and can be doped and undoped with a light metal ion such as lithium, which is usable as an anode active material for a non-aqueous electrolytic secondary battery. In the case, the anode material is not conductive or has low conductivity, the anode material should be doped with impurities. As the impurities, n-type impurities or p-type impurities may be used for doping and the anode material should be provided with n-type or p-type conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of 08.03.2005]

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3713900

[Date of registration] 02.09.2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection] 2005-05926

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection] 06.04.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Not in my list

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-83817

(43) 公開日 平成10年(1998)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶ H 01 M 4/58 4/02 10/40	識別記号 H 01 M 4/58 4/02 10/40	府内整理番号 F I H 01 M 4/58 4/02 10/40	技術表示箇所 D Z
---	--------------------------------------	---	------------------

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-149389	(71) 出願人 000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日 平成9年(1997)6月6日	(72) 発明者 山田 心一郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ 一株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願平8-191265	(72) 発明者 井本 浩 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ 一株式会社内
(32) 優先日 平8(1996)7月19日	(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)	

(54) 【発明の名称】 負極材料及びこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 体積当たりのエネルギー密度が高く、高い充放電容量を実現する負極材料と非水電解液二次電池を提供す。

【解決手段】 硅素を主成分とし、軽金属イオンをドープ及び脱ドープ可能である負極と、正極と、非水電解液とを備える非水電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硅素を主成分とし、軽金属イオンをドープ及び脱ドープ可能であることを特徴とする負極材料。

【請求項 2】 硅素単体であることを特徴とする請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 3】 不純物のドープにより導電性を与えられていることを特徴とする請求項 1 記載の負極材料。

【請求項 4】 不純物が n 型であることを特徴とする請求項 3 記載の負極材料。

【請求項 5】 不純物が p 型であることを特徴とする請求項 3 記載の負極材料。

【請求項 6】 硅素を主成分とし、軽金属イオンをドープ及び脱ドープ可能である負極と、正極と、非水電解液とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 7】 負極は、硅素単体であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 負極は、不純物のドープにより導電性を与えられていることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 不純物が n 型であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】 不純物が p 型であることを特徴とする請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 11】 正極は、リチウム含有化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池の新規の負極材料、及びこれを用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術の進歩に伴い、カムラ一体型ビデオテープレコーダー、携帯電話、ラップトップコンピューター等の小型のポータブル電子機器が開発され、これらを使用するためのポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度の二次電池の開発が強く要請されている。

【0003】このような要請に応える二次電池としては、理論上高電圧を発生できかつ高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活性物質として用いる非水電解液二次電池が期待されている。中でも、非水電解液リチウム二次電池は、取扱い性が良好で、高出力及び高エネルギー密度を達成できることから、活発に研究開発が行われている。

【0004】ところで、これらリチウム金属等の軽金属をそのまま非水電解液二次電池の負極材料として用いた場合には、充電過程において負極に軽金属がデンドライト状に析出しやすくなり、デンドライトの先端で電流密度が非常に高くなる。このため、非水電解液の分解などによりサイクル寿命が低下したり、また、過度にデンド

ライトが成長して電池の内部短絡が発生したりするという問題があった。

【0005】そこで、そのようなデンドライト状の金属の析出を防止するため、これら軽金属を単にそのまま使用するのではなく、軽金属イオンをドープ及び脱ドープ可能である炭素質材料にその軽金属をドープさせたものが負極として使用されている。炭素質材料としては、製造コストやサイクル特性を考慮して、コークス類、有機高分子焼成体等が主に使用されている。

【0006】このような負極を有する二次電池のエネルギー密度は、炭素質材料における軽金属イオンのドープ・脱ドープ量、すなわち充放電容量に大きく依存している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の炭素質材料における軽金属イオンのドープ・脱ドープ量は、未だ十分とはいせず、さらに高い充放電容量を有する新規の負極材料の開発が望まれている。

【0008】また、コークス類や有機高分子材料からなる炭素質材料は、石炭や石油などの化石資源を利用して製造されるものであり、地球環境の保持もしくは改善するという観点からは、その使用はあまり好ましいものではなく、炭素質材料に代わる新規の負極材料の開発が望まれている。

【0009】本発明は、上述のような課題を解決しようとするものであり、非水電解液二次電池の負極として高い充放電容量を発揮する新規の負極材料、及びこれを用いた非水電解液二次電池の提供を目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述したを目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、硅素を主成分とする化合物が高い充放電容量を有する負極材料となることを見いだした。

【0011】本発明に係る負極材料は、硅素を主成分とし、軽金属イオンをドープ及び脱ドープ可能であることを特徴とする。

【0012】この負極材料は、硅素単体であっても、硅素を含有する硅素化合物であってもよい。

【0013】また、この負極材料が導電性を有しない場合には、不純物のドープにより導電性を与えるとよい。不純物は、n 型であっても p 型であってもよい。

【0014】本発明に係る非水電解液二次電池は、硅素を主成分とし、軽金属イオンをドープ及び脱ドープ可能である負極と、正極と、非水電解液とからなることを特徴とする。

【0015】この負極は、硅素単体を負極材料としても、硅素を含有する硅素化合物を負極材料としてもよい。

【0016】また、負極材料が導電性を有しない場合に

は、不純物のドープにより導電性を与えるとよい。不純物は、n型であってもp型であってもよい。

【0017】硅素を主成分とする負極材料は、炭素質材料を主成分とする負極に比べ密度が高く、硅素化合物の層間や微細な空間に負極活性物質なる軽金属イオンを多量にドープ及び脱ドープ可能である。したがって、この負極材料を用いた非水電解液二次電池は、充放電容量が高くなり、体積当たりのエネルギー密度が高くなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明に係る負極材料は、主成分を硅素とし、非水電解液二次電池用の負極活性物質となり得る軽金属、例えばリチウム等をドープ及び脱ドープ可能な性質を有することを特徴とする。

【0020】この負極材料は、硅素単体でもよく、硅素の炭化物、シアン化物、窒化物、酸化物、ホウ化物、ホウ酸化物、ホウ窒化物、オキシナイトライド、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のような典型元素との合金、及び遷移金属との合金、さらにそれらの元素や金属と硅素との三成分以上の元素を含む合金や化合物でもよい。また、本発明における負極材料の構成物質としてハログン元素を含有していてもよい。

【0021】この負極材料の化学構造は、特に限定されないが、硅素または硅素の六配位や四配位の骨格からなる層状構造、三次元網目構造等が挙げられる。

【0022】さらに、この負極材料の形態は、板状、粉末状と問わないが、その微細構造として細孔構造を有していてもよい。

【0023】具体的な硅素化合物としては、単体の硅素も含めて次のようなものが挙げられる。Si、SiO、SiO₂、SiC、SiB₄、SiB₆、Si₃N₄、CaSi₂、CoSi₂、CrSi₂、Cu₆Si、FeSi₂、Mg₂Si、MnSi₂、MoSi₂、NbSi₂、NiSi₂、TaSi₂、TiSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂等が挙げられる。

【0024】本発明に係る負極材料は、上記の硅素化合物を単独、あるいは2種類以上混合、あるいは加熱して混合溶融することにより得られる。

【0025】以上、上述した負極材料は、非水電解液二次電池の負極として使用することができる。この場合には、予め上記負極材料に軽金属をドープして使用する。このような軽金属としては、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等を挙げることができ、特に電池出力やエネルギー密度の点からはリチウムが好ましい。

【0026】なお、上述した負極材料に導電性がない場合若しくは低い場合には、当該負極材料に不純物をドープするとよい。例えば、不純物としてn型不純物或いはp型不純物をドープし、n型或いはp型の導電性を示すようにするとよい。n型不純物としては、5価の不純物元素、例えばリン等が挙げられる。また、p型不純物と

しては、3価の不純物元素、例えばホウ素等が挙げられる。不純物のドープ量は、 $7 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}$ 原子/cm³ (300K) が好ましい。

【0027】また、負極材料に導電性がない場合若しくは低い場合には、負極材料から負極を形成するに際して、接着剤とともに、電気導電性のある金属や炭素を導電剤として加えることにより、硅素化合物の導電性を確保してもよい。接着剤としては、従来公知のものをいずれも使用できる。

【0028】また、容量ロス(充電容量-放電容量)の大きな硅素化合物を用いる場合には、予め活物質となる軽金属、例えばリチウム等を硅素化合物中に含有させていてもよい。

【0029】このような硅素を主成分とする負極材料は、従来の電極材料である炭素質材料と比較して密度が高く、硅素化合物の層間や微細な空間に負極活性物質となる軽金属を多量にドープ・脱ドープできる。したがって、このような負極材料を用いた非水電解液二次電池においては、従来に比べて、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い充放電容量を得ることができる。

【0030】ところで、この負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成する場合、その正極としては、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物、或いは特定のポリマーを活物質として用いて構成することができる。

【0031】例えば、非水電解液リチウム二次電池を構成する場合、正極活性物質としては、TiS₂、MoS₂、NbSe₂、V₂O₅等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは金属酸化物や、Li_xMO₂ (式中、Mは1種類以上の遷移金属を表し、通常0.05 ≤ x ≤ 1.10である。) を主体とするリチウム複合酸化物を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体的な例としては、Li₁CoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等のニッケルとコバルトとを含むリチウム複合酸化物を挙げることができる。

【0032】これらリチウム複合酸化物は、上述した負極と適当な電解液と共に用いて、高電圧を発生する電池を作製することができ、エネルギー密度に優れた正極活性物質となる。これらリチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物と、コバルト、マンガン、あるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で600～1000℃の温度範囲で焼成することにより調整することができる。

【0033】非水電解液二次電池の非水電解液の有機溶媒としては、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルエチルカーボネ

イト、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジプロピルカーボネイト、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0034】また、非水電解液の有機溶媒に溶解させる電解質としては、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属の塩を使用することができ、当該非水電解液を使用する電池の種類等に応じて適宜定めることができる。例えば、非水電解液リチウム二次電池を構成する場合、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{S}\text{O}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。

【0035】このような非水電解液二次電池の形状としては、特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。また、密閉型とする場合には、より高い安全性を確保するために、過充電等の異常時に電池内圧の上昇に応じて電流を遮断する保護装置を設けることが好ましい。

【0036】

【実施例】以下、本発明の詳細を実施例により具体的に説明する。

【0037】実施例1

負極材料である硅素単結晶を乳鉢で粉碎し、メッシュ篩により分級して直径が $38\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末を集めた。この粉末をアルゴン雰囲気中で $30^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 150°C （到達温度）にまで加熱し、その温度を1時間保持した。これにより、表面に吸着した水分などを除去した。そして、この硅素粉末を室温まで冷却した。

【0038】冷却後直ちに、上記硅素粉末90重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部%と、溶媒としてジメチルホルムアルデヒドとを互いに均一に混合し、導電性を与るために、導電剤として金粉10重量部を添加し、乾燥させて負極合剤を調整した。そして、この負極合剤3.9mgと、集電体であるニッケルメッシュ（ニッケル繊維径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）とを使用し、直径15.5mmのペレットを成形し、負極電極を作製した。

【0039】次に、この硅素よりなる負極電極と、対極としてリチウム金属と、セバレータとしてポリプロピレン製多孔質膜と、非水電解液としてプロピレンカーボネ

イトとジメトキシエタンとの混合溶媒（1:1（容量比））に過塩素酸リチウムを $1\text{ mol}/1$ の割合で溶解させたものとを使用して、直径20mm、厚さ2.5mmのコイン型テストセルを作製した。

【0040】実施例2

予めホウ素によるドープ（p型）を施して導電性を与え、十分に乾燥させた単結晶硅素を負極電極に用いた。これ以外は、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0041】実施例3

予めリンによるドープ（n型）を施して導電性を与え、十分に乾燥させた単結晶硅素を負極電極に用いた。これ以外は、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0042】比較例1

典型的な易黒鉛化性炭素であるピッチコーカスを負極電極に用いる以外は、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0043】比較例2

典型的な難黒鉛化性炭素であるフェノール樹脂焼成炭（不活性ガス雰囲気下 1000 度焼成品）を負極電極に用いる以外は、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0044】比較例3

典型的な黒鉛化性炭素である天然黒鉛を負極電極に用いる以外は、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

負極容量試験

以上のようにして作製された実施例及び比較例のテストセルに対し、以下のような容量試験を行った。

【0045】始めにテストセルに対し、 1 mA （電流 $0.53\text{ mA}/\text{cm}^2$ ）の定電流でリチウム電位になるまで充電した。充電後、120分間放置後 1 mA で放電し、放電開始後通電状態でテストセル電圧が 1.5 V を上回った点で放電を終了させた。

【0046】そして、放電容量を負極内の硅素重量若しくは炭素重量で除し、これを負極電極の充放電容量とした。これらの結果を表1に示す。

【0047】なお、負極電極に対し、リチウムがドープされる過程を充電、脱ドープされる過程を放電としている。したがって、充電にともなってテストセル電圧は低くなり、放電にともなって高くなる。

【0048】

【表1】

	負極構成物質	放電容量(mAh/g)
実施例1	硅素単結晶(金粉添加)	407
実施例2	硅素単結晶(ホウ素ドープ)	453
実施例3	硅素単結晶(リンドーブ)	447
比較例1	易黒鉛化性炭素(ピッチコーラス)	300
比較例2	難黒鉛化性炭素(フェノール焼成炭)	350
比較例3	黒鉛(天然黒鉛)	370

【0049】表1からわかるように、硅素単結晶を負極に用いた実施例のテストセルは、炭素質材料を負極に用いる比較例に対して、高い負極容量を示した。このことから、硅素を主成分とする負極材料は、従来の負極材料である炭素質材料に比べ、体積当たりのエネルギー密度が大きく、高い充放電容量を示すことがわかる。

【0050】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、従来の炭素質材料に比べ、体積当たりのエネルギー密度が高く、高い充放電容量を実現する負極材料と非水電解液二次電池を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.